ALKALI HALIDE PHOSPHOR

Patent number:

JP61073786

Publication date:

1986-04-15

Inventor:

TSUCHINO HISANORI; KANO AKIKO; AMITANI KOJI;

SHIMADA FUMIO

Applicant:

KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- international:

C09K11/61; G21K4/00

- european:

Application number: JP19840196366 19840918 Priority number(s): JP19840196366 19840918

Report a data error here

Abstract of JP61073786

PURPOSE: The TI-activated title phosphor having excellent luminescence brightness of accelerated phosphorescence, response characteristic, and persistence characteristic of accelerated phosphorescence, obtained by mixing a TI compound and other four kinds of coactivator components in the specified proportions, and baking this mixture in a weakly reducing atmosphere or a neutral atmosphere. CONSTITUTION: Coactivator components comprising compounds of LiX, NaX, RbX, CsX, etc. (A), BeX2, MgX2, etc. (B), YX3, LaX3, GdX3, etc. (C), TIX, Tl2O, etc, (D), and Eu, Tb, Ce, etc. (E) in the proportions to give a composition of the formula (wherein MI is Li, Na, K or Rb; MII is Be, Mg, Ca, Sr, Ba, etc.; MIII is Y, La, Lu, Sm, Al, Ga, Gd, In, etc.; X, X' and X' each are a halo gen; A is Eu, Tb, Ce, Tm, Nd, Gd, Lu, Na, Mg, etc; 0<=X<0.9; 0<=a, b<0.5; 0<=c, d<0.2) are weighed and mixed. This mixture is baked at 450-1000 deg.C for 0.5-6hr in a weakly reducing atmosphere or a neutral atmosphere, and is then ground. This ground material is baked again under the same conditions as mentioned above, and is then quenched.

Cs: -x + Hx'X + uH"X2' + bH"X2" leT| + dA

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-73786

@Int_Cl_4

❸公開 昭和61年(1986)4月15日

C 09 K 11/61 G 21 K 4/00

7215-4H 6656-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

❷発明の名称 アルカリハライド螢光体

②特 願 昭59-196366 ②出 願 昭59(1984)9月18日

切発明者 土野

久 憲

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

⑫発 明 者

餌

മ്പ

野 亜紀子

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

Ϋ́

辛二文生

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

砂発明者 島田

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

-3-122 \--3-3-4.

谷

社

加

砂代 理 人 弁理士 野田 義親

明解解

1. 発明の名称

アルカリハライド蛍光体

2. 特許請求の範囲

1) 組成式が

Cs₁-x・Mx^tX・aM[±]X₂'・bM[±]X₃'':cTI・dA

(但し、M[±]はLi, Na, K およびRbから選ばれる

少なくとも一種のアルカリ金属であり、M[±]はBe,
Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, CuおよびNiから選ば
れる少なくとも一種の二価金属であり、M[±]はSc,
Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy,
Ho, Er, Ta, Yb, Lu, A1, GaおよびInから選ば
れる少なくとも一種の三価金属であり、X, X'
および X'' はF, C1, BrおよびI から選ばれる

少なくとも一種のハロゲンであり、A はEr, Tb,
Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm,
Y, Na, Ag, Cu, Mg, Pb, Bi, MnおよびIn から
選ばれる少なくとも一種の金属である。

また、x, a, b, c およびd はそれぞれ 0 ≤ x < 0.9、0 ≤ a < 0.5、0 ≤ b < 0.5、0 ≤ c.

-1-

< 0.2、 0 ≤ d < 0.2 の範囲の数値である。だだ し、x = 0 のとき、X は少なくとも三種のハロ ゲンである。)

で表わされるアルカリハライド蛍光体。

- 2) 前記組成式におけるbが0≤b<10⁻²であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリハライド低光体。
- 3) 商記組成におけるN™がY, La, Lu, Sa, Alç Gà, Gd およびInから選ばれる少なくとも一種 の三価金属であることを特徴とする特許請求の 範囲第1項もしくは第2項記載のアルカリハラ イド蛍光体。
- 4) 前記組成式における X* が F, Clおよび Brから 選ばれる少なくとも一種のハロゲンであること を特徴とする特許請求の範囲第 1 項乃至第 3 項 のいずれかの項記載のアルカリハライド蛍光体。
- 5) 前記組成式におけるH が Be, Hg, Ca, SrおよびBaから選ばれる少なくとも一種のアルガリ土 類金属であることを特徴とする特許請求の範囲 第1項乃至第4項のいずれかの項記載のアルカ

リハライド蛍光体。

- 6) 前記組成式におけるcが10⁻⁵≦c≦0.1であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第 5項のいずれかの項記載のアルカリハライド蛍光体。
- 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はタリウムで付活したアルカリハライド 蛍光体に関するものである。

(從来技術)

従来アルカリハライド蛍光体としてはCsj:Na、Csl:Tl、CsBr:Tl、RbBr:Eu、RbCl:Eu、KCl:Tl、LiF:Ng等が知られており、この中でCsl:Na やCsl:TlはX級用I.I. 管に応用されており、CsBr:Tlも同様な用途への応用が試みられている。またRbBr:Eu、、RbCl:Eu やLiF:Ngは無輝尽性蛍光体であることが知られており、KCl:Tlも輝尽現象を示すことが知られている。

ところで、この蛍光体は輝尽性蛍光体として被 写体を透過した放射線を吸収せしめ、その後侵波

-3-

提供することを目的としている。また、他の目的は、 郷尽跡起した際の発光時間が短い蛍光体を提供することを目的としている。 さらにまた他の目的は、 郷尽発光による 残光がない 蛍光体を提供することを目的としている。

(発明の構成)

本発明者等は前記本発明の目的に沿って高輝度の輝尽発光を示し、発光時間が短く、輝尽発光による残光がない蛍光体について種々検討した結果、下記組成式で表わされるアルカリハライド蛍光体により本発明の目的が達成される。

組成式が

Cs,-x・Mx^rX・aM^uX₂^r・bM^uX₃^r:cTl・dA (但し、M¹はLi, Na, K およびRbから選ばれる少 なくとも一種のアルカリ金属であり、M^uはBe, Mg, Ca,Sr, Ba, Zn, Cd, Cu およびNiから選ばれる少 なくとも一種の二価金属であり、M^uはSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, GaおよびInから選ばれる少なく とも一種の三価金属であり、X, X^rおよび X^r

-5-

眨可視光および赤外線の一方またはその両方を照 射することによって蛍光体が習積した放射線エネ ルギーを蛍光として放出させ、それを検出するこ とによって被写体の放射線像を得る潜積型放射線 画 像変換 パネルとしても利用できることがわかっ ているが、このような放射線画像変換パネルとし て使用する際には、人が被写体となる場合が多い ので、被写体の被辯線量をできるだけ軽減させる 必要から、それに用いる蛍光体としてはより椰尽 発光効率の高い蛍光体が望まれている。また、読 取時間と解像力及び放射線画像変換パネルの読取 面積の関係から実用上1両 当たりの走査時間は 10μ sec 程度であるので、これ以下の郷尽発光券 命を有する蛍光体が望まれている。さらに、また 読取時に椰尽発光による現光があるとSN比を劣化 させる原因となるので、この残光現象を示さない 蛍光体が望まれている。

(発明の目的)

本発明はこのような嬰鼠に基づいてなされたも のであり、より高輝度の輝尽発光を示す蛍光体を

はF, Cl, Brおよびl から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、A はEr, Tb, Ce, Tu, By, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Na, Ag,Cu,

Mg. Pb, Bi, Mn,およびInから遊ばれる少なくと も一種の金属である。

また、x, a, b, c およびd はそれぞれ
0 ≤ x < 0.9、0 ≤ a < 0.5、0 ≤ b < 0.5、0 ≤ c < 0.2、
0 ≤ d < 0.2の範囲の数値である。ただし、x = 0
のとき、X は少なくとも二種のハロゲンである。)
で表わされるアルカリハライド蛍光体である。

前記組成式を有する本発明のアルカリハライド 蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を 照射したのち、前記蛍光体を可視光および赤外線 の一方またはその両方を照射して椰尽励起すると、 従来より知られているアルカリハライド蛍光体を 用いて同様の操作を行った場合に比較して明らか に強い輝尽励起を示す。

また前記組成式を有する本発明のアルカリハライド蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、前記蛍光体を可視光および赤

外線の一方またはその両方をその強度が矩形に変化するようにして照射し輝尽励起すると、従来より知られているアルカリハライド蛍光体を用いて開機の操作を行った場合に比較して明らかに輝尽励起光に対する応答性が良く、また、輝尽の残光も少ない。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明の前記組成式で表わされる蛍光体は以下に述べる製造方法で製造される。

先ず蛍光体原料としては、

- 「) Lif, tiCl, LiBr, Lil, NaF, NaCl, NaBr, Nal, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, Rbl, CsF, CsCl, CsBr, Cslのうちの1種もしくは2種以上、
- II) Befz, BeClz, BeBrz, Belz, MgFz, MgClz,
 MgBrz, MgIz, Cafz, CaClz, CaBrz, Calz,SrFz
 SrClz, SrBrz, Srlz, Bafz, BaClz, BaBrz,
 BaBrz・2HzO, Balz, ZnFz, ZnClz, ZnBrz,Znlz
 CdFz, CdClz, CdBrz, Cdlz, CuFz,CuClz,CuBrz
 Cul, NiFz, NiClz, NiBrz, Nilz のうちの1種

-7-

物群、Lu化合物群、Sa化合物群、Y化合物群、Na化合物群、Ag化合物群、Cu化合物群、Mg化合物群、Mg化合物群、Mg化合物群、Mn化合物群およびIn化合物群のうちの1種もしくは2種以上の共付活剤原料

が用いられる。

前記原料を化学量論的に

Cs.-x・Mx'X・aM*X.'・bM*X.":cTi・dA
(但し、M'はLi, Na, K およびRbから遊ばれる少
なくとも一種のアルカリ金属であり、M*はBe, Mg,
Ca,Sr, Ba, Zn, Cd, Cu およびNiから遊ばれる少
なくとも一種の二価金属であり、M*はSc, Y, La,
Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,
Tm, Yb, Lu, Al, GaおよびInから遊ばれる少なく
とも一種の三価金属であり、X, X' および X"
は下, Cl, BrおよびI から遊ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、A はEr, Tb, Ce, Tm, Dy,
Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Na, Ag,Cu,
Mg, Pb, Bi, Mn,およびInから遊ばれる少なくと
も一種の金属である。

-9-

もしくは2種以上

- 間) ScF2, ScCi2, ScBr2, Sci2, YF2, YCl3, YBr3, Yl3, LaF2, LaCi3, LaBr3, Lal3, CeF3, Cel2, CeBr3, Cel3, PrF3, PrCl3, PrBr2, Prl3, NdF2, NdCi3, NdBr3, NdI3, PaF3, PaCl3, PaBr3, Pal3, SuF3, SuCi3, SuBr3, Sul3, EuF3, EuCl3, EuBr3, Eul3, CdF3, CdCl2, CdBr3, Cdl3, TbF2, TbCl3, TbBr2, Tbl3, DyF3, DyCl3, DyBr3, Dyl3, HoCl3, HoCl3, HoBr3, Hol3, ErF2, ErCl3, ErBr2, Erl3, TmF2, TmCl2, TmBr2, Tml3, YbF2, YbCl2, YbBr2, Ybl3, LuF3, LuCl3, LuBr2, Lul3, A1F2, A1Cl3, A1Br2, A1l3, CdF2, GaCl3, GdBr2, Cdl3, InF2, InCl2, InBr2, Inl2, Ø 3
- N) T1F, T1C1, T1Br, T11, T120, T120。等のタ リウム化合物のうちの1種もしくは2種以上、 および
- V) Eu化合物群、Tb化合物群、Ce化合物群、Tm化合物群、Dy化合物群、Pr化合物群、Ho化合物群、Nd化合物群、Yb化合物群、Er化合物群、Gd化合

-8-

また、x, a, b, c およびd はそれぞれ

0 ≦ x < 0.9、 0 ≦ a < 0.5、0 ≦ b < 0.5、0 ≦ c < 0.2、
0 ≦ d < 0.2の範囲の数値である。ただし、x = 0

のとき、X は少なくとも二種のハロゲンである。)
なる混合組成式となるように上記 1)~ V)の 蛍光
体原料を秤量し、ボールミル、ミキサーミル、乳
針等を用いて充分に混合する。

次に、得られた蛍光体原料混合物を有类ルツボ

或はアルミナルツボ等の耐熱性容器に充塡して電 気炉中で焼成を行う。焼成温度は450 乃至1000℃ が適当である。焼成時間は原料混合物の充塡量、 焼成温度等によって異なるが、一般には 0.5 乃 至 6 時間が適当である。焼成雰囲気としては少量 の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化 炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱過元性雰囲気、 あるいは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等 の中性雰囲気が好ましい。なお、上記の焼成条件 で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出し て粉砕し、しかる後焼成物粉末を再び耐熱性容器 に充塡して電気炉に入れ、上記と同じ焼成条件で 再焼皮を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めるこ とができる。また、焼成物を焼成温度より室温に 冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気 中で放冷することによっても所望の蛍光体を得る ことができるが、焼皮時と同じ、弱層元性雰囲気 もしくは中性雰囲気のままで冷却する方が、得ら れた蛍光体の輝尽発光輝度をさらに高めることが できる。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷

-11-

(実施例)

次に実施例によって本発明を説明する。

各蛍光体原料を下記(1)~(17) に示されるよう に秤量した後、ポールミルを用いて充分に混合し て 1 7種 類 の 蛍 光 体 原 料 混 合 物 を 調合 し た。

(1) CsBr 202.2g (0.95モル) Csl 12.99g (0.05 € n) 0.5688 (0.002モル) TIBr

(2) CsBr. 202.2g (0.95モル)

CsI 12.99g (0.05モル)

0.568g (0.002モル) TIBr

0.0412g (0.0004モル) NaBr

(3) CsBr 202.2g (0.95モル)

CsI 12.99g (0.05モル)

0.568g (0.002モル) TIBr

AgBr 0.0751g (0.0004 € ル)

(0.95モル) (4). CsBr. 202.2g

12.99g (0.05モル) Csl J1Br 0.5688 (0.002 € ル) **超部へ移動させて、弱点元性祭朋気もしくは中性** 容開気で無冷することにより、得られた蛍光体の 輝尽発光輝度をより~~層高めることができる。

焼成後得られる蛍光体を粉砕し、その後洗浄、 乾燥、篩い分け等の蛍光体製造に於いて一般に採 用されている各種操作によって処理して本発明の 低光体を得る。

以上のようにして得られた本発明の蛍光体 Cs.-x・Mx'X・aM"X2' ・bM"X2" :cTl・dA の 輝尽 発光スペクトルを第1図に例示した。 具体的な組 成は下記の通りである。

0.98CsBr · 0.02Rb1:0.002T1

すなわち前記蛍光体に80KVp のX線を照射した 後、該蛍光体を発驗波長が780nm の半導体レーザ - で励起することによって測定した発光スペクト ルである。

また第2 図に本発明の蛍光体 Cs,-x・Nx'X・aN"X2'、・bN"X2" :cTl・dA の解尽 励起スペクトルを図示した。80KVp のX線が照射 した前記蛍光体の輝尽励起スペクトルである。

-12-

0.07048 (0.0002モル) Eu 2 0 3

(5) CsBr 206,4g (0.97モル)

Rbi . 6.372g (0.03モル)

> TIBr 0.568g (0.002モル)

(6) CsBr 191.5g (0.9モル)

> RЫ 21.248 (0.1モル)

TIBr 0.568g (0.002モル)

(7) CsBr 106.4g (0.5モル)

106.2g (0.5 ± n) RЫ

0,568g (0.002モル) TIBr

(8) CsBr 191.5g (0.9モル)

> RbI 21.24g (0.1モル)

Baf 2 17.54g (0.1モル)

YF, 1.48g (0.01モル)

TIBr 0.568g (0.002 ± N)

(9) CsBr 191.5g (0.9モル)

Rbi

Baf 17.54g (0.1モル)

21.248 (0.1モル)

(0.01モル) 1.96g Lafi

0.424g (0.001モル) T I 2 0

特開昭61-73786(5)

)

10)	CsBr	191.5g	(0.9モル)	(16) Cs	CI 151.5g	(0.9モル)
•	Nai	14.99g	(0.1モル)	l. i	F 2.59g	(0.1モル)
	T18r	0.568g	(0.002モル)	TI	0.4248	(0.001モル
11)	CsBr	191.5g	(0.9モル)	(17) Cs	1 233.88	(0.9モル)
	Nai	14.99g	(0.1モル)	КІ	16.608	(0.1モル)
	BaCl2	20.828	(0.1モル)	ŢI	0.4248	(0.001モル
	Alf,	0.840g	(0.01モル)	次に前	7記17種類の蛍光	七体原料混合物
	TIR	. 0 568~	10 002 F IL)	7: 株 4	・トに詰めて雷を	ではころれ後成

次に前記17種類の蛍光体原料混合物をそれぞれ 石灰ボートに詰めて電気炉に入れ焼成を行った。 焼成は2容量%の水業ガスを含む窒素ガスを流速 2500ce/分で流しながら650 ℃で2時間行い、そ の後室温まで放冷した。

得られた焼成物をポールミルを用いて粉砕した。 後、150 メッシュの篩にかけて粒子径をそろえ、 それぞれの低光体試料(1)~(17) を得た。

前記蛍光体試料(1)~(17) を夫々蛍光体を測定用ホルダーに詰めX線管球焦点から100 caの距離において管電圧80KVp 、管電流100aA の X 線を0.1 秒照射した後、これを10aMの ||e-Ne レーザ光(633na、10na) で励起し、その蛍光体から放射される輝尽による蛍光を光検出器で遡足した。結果

-16-

447 1

	蛍光体の組成	師尽発光師度 λ ex=633nm
比較例 1		
比較試料(1)	KC1:0.002T1	1
実施例 1		
試料 (1)	0.95CsBr • 0.05Cs1:0.002T1	1 2 2
試料 (2)	0.95CsBr • 0.05Csl:	
	0.002T1,0.0004Na	1 4 6
試料 (3)	0.95CsBr · 0.05Cs1:	
	0.002T1,0.0004Ag	1 3 7
試料 (4)	0.95CsBr • 0.05Cs1:	
	0.002T1,0.0004Eu	1 4 1
試料 (5)	0.97CsBr • 0.03Rb1:0.002T1	153
試料 (6)	0.9CsBr · 0.1Rb1:0.002T1	1 0 2
試料 (7)	0.7CsBr · 0.3Rbl:0.002Tl	7 8
試料 (8)	0.9CsBr · 0.1Rbl · 0.1BaF2 ·	
·	0.01YF,:0.002TI	118

(10)	CsBr	191.58	(0.9モル)
•	NaI	14.99g -	(0.1モル)
	Tl8r	0.568g	(0.002モル)
(11)	CsBr	191.58	(0.9モル)
	Nai	14.99g	(0.1モル)
	BaCla	20.828	(0.1モル)
•	Alf,	0.840g	(0.01モル)
	TIBr	0.568g	(0.002モル)
(12)	CsBr	191.58	(0.9モル)
:	KBr.	11.90g	(0.1モル)
	T120	0.4248	(0.001 € N.)
(13)	CsBr	191.58	(0.9モル)・:
	NaCl	5.84g	(0.1 ± n)
	-T120	0.4248	(0.001モル)
(14)	CsBr	191.5g	(0.9モル)

-15-

2.59g

0.4248

136.7g

16.54g

0.424g

(0.1 + N)

(0.9モル)

(0.001モル)

(0.001モル)

(0.1モル)

を第1表に示す。

Lif

RbBr

/ T1 20

(15) CsF

T120

比較例 1

実施例において蛍光体原料を KC! 74.56g (1モル)、 Tl 20 0.424g(0.001モル)としたこと以外は 実施例と同様にして蛍光体 KCl:0.002Tlを得た。 この蛍光体を用いて実施例 1 と同様にして比較試料(1)を得、更に実施例 1 と同様にlle-Ne レーザ (633nu、10uM)を用いて輝尽発光輝度を測定した。 結果を第 1 表に併記する。

-17-



持開昭61-73786(6)

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の蛍光体は放射線を照射した後に、可視光および赤外線の一方またはその両方を照射して輝尽励起したときの輝尽性に対けて着しな射線を照射した後に、可視光およの低光を照射して輝尽の両方を照射して輝尽の赤ときののできたがある。また、本発明の仕が線の一方またはその両方を照射して輝尽の赤ときののな光光の応答特性および輝尽の残光特性についても、従来のアルカリハライド蛍光体に比較して改善される。

従って、本発明の蛍光体は特に放射線画像変換 パネル用の蛍光体として有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体の1例の示す輝尽発

-20-

試料 (9)	0.9CsBr · 0.1Rbl · 0.1BaF ₂ ·	,
	0.011.aF3:0.002T1	113
試料 (10)	0.9CsBr • 0.1Nal:0.002Tl	8 6
試料 (11)	0.9CsBr • 0.1NaI • 0.1BaCl 2 •	
	0.01AIF3:0.002T1	9 2
試料 (12)	0.9CsBr · 0.1KBr:0.002T1	7 2
試料 (13)	0.9CsBr · 0.1NaC1:0.002T1	6 8
試料 (14)	0.9CsBr · 0.1LiF:0.002T1	7 3
試料 (15)	0.9Csf · 0.1RbBr:0.002T1	5 2
試料 (16)	0.9CsCl · 0.1LiF:0.002Tl	5 9
試料 (17)	0.9Csl · 0.1KI:0.002TI	6 5



-19-

光スペクトルである。

第2図は前記蛍光体の1例の輝尽励起スペクトルである。

化理人 弁理士 野田 義 親



